 Express Mail No.: EV427128580US  
Deposited On: 07/01/2005

ATTACHMENT A

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 11[1999]-139815

---

Job No.: 6196-103110

Ref.: 7356.014

Translated from Japanese by the McElroy Translation Company

800-531-9977

customerservice@mcelroytranslation.com

**BEST AVAILABLE COPY**

JAPANESE PATENT OFFICE  
KOKAI PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 11[1999]-139815

Int. Cl. <sup>6</sup> :	C 01 B 31/02 B 01 J 23/86 23/89 D 01 F 9/127 H 01 B 1/04 C 01 B 31/02 B 01 J 23/86 23/89 D 01 F 9/127 H 01 B 1/04
Filing No.:	Hei 9[1997]-305512
Filing Date:	November 7, 1997
Publication Date:	May 25, 1999
No. of Claims:	6 (Total of 11 pages; OL)
Examination Requested:	Not filed

CARBON NANOTUBE DEVICE AND ITS MANUFACTURE

Inventors:	Tohru Den Canon Inc. 3-30-2 Shimomaruko Ota-ku, Tokyo  Tatsuya Iwasaki Canon Inc. 3-30-2 Shimomaruko Ota-ku, Tokyo
Applicant:	000001007 Canon Inc. 3-30-2 Shimomaruko Ota-ku, Tokyo

Agents:

Tadashi Wakabayashi, patent  
attorney, and 4 others

[There are no amendments to this patent.]

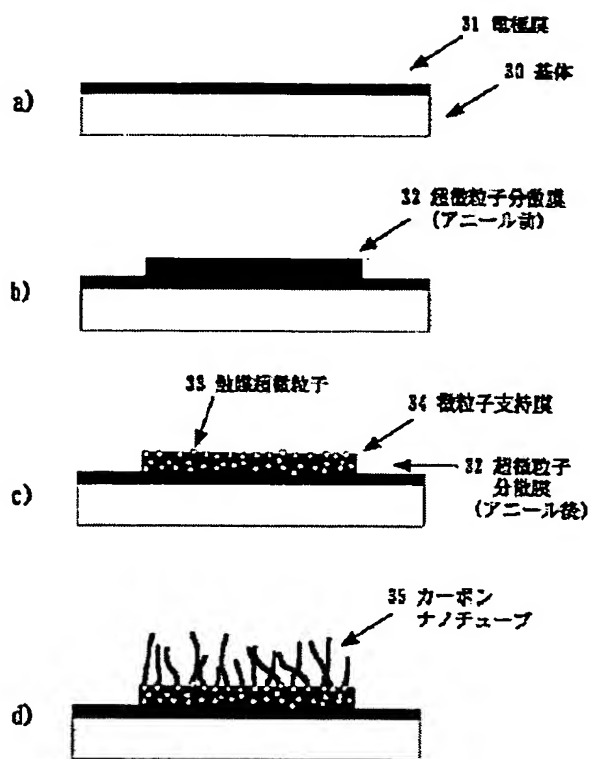
### Abstract

#### Problems to be solved

To provide a carbon nanotube device, which is capable of efficiently allowing current to flow through the carbon nanotubes by joining one end or both ends of each of the carbon nanotubes to the electrode on a substrate provided with an electrode, and which is capable of controlling the amount of current flowing through the carbon nanotubes by means of a magnetic field.

#### Solution

The manufacture comprises heating a substrate that has a surface layer in which catalytic hyperfine particles each containing Fe, Co, or Ni are dispersed in a material consisting essentially of Cu, Ag, Au, or Cr in an atmosphere containing ethylene, acetylene, or carbon monoxide, or a gaseous mixture thereof, as a gaseous raw material to a temperature in the range of 400-800°C to subject the raw material to thermal decomposition and thereby grow carbon nanotubes on the surface of the substrate.



Key:	30	Substrate
	31	Electrode film
	32	Hyperfine particle-dispersed film (before annealing)
	33	Catalytic hyperfine particles
	34	Fine particle support film
	35	Carbon nanotubes

### Claims

1. A carbon nanotube device characterized by the fact that at least one side of the aforementioned carbon nanotubes are connected to a substrate, there are catalytic hyperfine particles containing at least one type of metal selected from Fe, Co, and Ni at the junction, and the aforementioned catalytic hyperfine particles are dispersed in a material consisting essentially of one or more metals comprising Cu, Ag, Au, and Cr.

2. The carbon nanotube device described in Claim 1 in which the aforementioned substrate is Si and the aforementioned catalytic hyperfine particles include Fe and/or Co metal and the hyperfine particles are dispersed in a material consisting essentially of Cu.

3. The carbon nanotube device described in Claim 1 or 2 in which the current that flows through the aforementioned carbon nanotubes is modulated by an external magnetic field.

4. The manufacture of carbon nanotubes characterized by the fact that the growth of carbon nanotubes is achieved by means of thermal decomposition utilizing a catalyst on a substrate, wherein the carbon nanotubes are grown on the surface of the substrate where catalytic hyperfine particles containing at least one metal selected from Fe, Co, and Ni are dispersed in a main metal component comprising at least one of Cu, Ag, Au, or Cr, and the aforementioned substrate dispersed with catalytic hyperfine particles is heated in an atmosphere containing either ethylene, acetylene, or carbon monoxide, or a gaseous mixture thereof, as a raw material gas at a temperature in the range of 400-800°C to initiate thermal decomposition of the raw material gas.

5. The manufacture of a carbon nanotube device described in Claim 4 in which the aforementioned substrate is Si and the aforementioned catalytic hyperfine particles include a metal consisting of either Fe or Co which is dispersed in a material mainly composed of Cu.

6. The manufacture of a carbon nanotube device described in Claim 4 or 5 in which the current that flows through the aforementioned carbon nanotubes is modulated by an external magnetic field.

#### Detailed description of the invention

[0001]

##### Industrial application field

The present invention pertains to a carbon nanotube device used effectively in functional devices such as quantum effect devices, electron devices, micromachine devices, and biodevices, and to its manufacture, and the invention further pertains to a carbon nanotube device suitable for electron devices in which the current flowing through the carbon nanotubes is controlled by a magnetic field and its manufacture.

[0002]

##### Prior art

Fiber-form carbon is commonly referred to as carbon fiber, and historically, many different methods of manufacturing carbon fibers have been studied for such fibers having diameters of several  $\mu\text{m}$  or greater used as structural materials. Of these manufacturing methods, those utilizing PAN type or pitch type raw materials are currently used. The aforementioned manufacturing process is basically a process wherein a raw material spun from a PAN fiber, isotropic pitch, or mesophase pitch is made insoluble and fire resistant, carbonized at a temperature of 800-1400°C, and treated at high speed at a temperature of 1500-3000°C. The carbon fibers produced as described above have superior strength, modulus of elasticity, and mechanical properties and are lightweight, and are widely used in sporting goods, insulation

materials, structural materials in the aerospace industry and related fields, and composite materials in the automotive industry.

[0003]

Besides the aforementioned carbon fiber, recently discovered carbon nanotubes can be mentioned. They are tube-like structures having a diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less and have an ideal form; they are tubes whose surface forms a hexagonal carbon mesh that is in parallel to the axis of the tube and are usually stacked. Theoretically, the aforementioned carbon nanotubes form a metal-like material or semiconductor-like material depending on the spreading of the hexagonal mesh comprised of carbon or the thickness of the aforementioned tubes. It is anticipated that they will be used as functional materials in the future. Synthesis of carbon nanotubes, in general, involves the arc discharge method, and laser vaporization, thermal decomposition, plasma application, etc., are being studied as methods of synthesis.

[0004]

First, the prior art of standard carbon fibers will be briefly summarized below.

[0005]

Many different types of carbon fibers are available, and selection of the synthesis method is required for each application. It is known that the structure of the synthesized fiber varies depending on the synthesis method and conditions used. The aforementioned factors are described in detail in Michio Inagaki, "New Carbon Materials" (Gijutsudo Publication). Three major synthesis methods are explained briefly below.

[0006]

#### 1) PAN type carbon fiber

Polyacrylonitrile is used as a raw material and is synthesized via three major processes consisting of spinning a precursor, making it insoluble, and subjecting it to a high-temperature heat treatment. In the process to make it insoluble and in the high-temperature heat treatment, a dehydrogenation process based on cyclization and oxygen, and furthermore, a dehydrocarbonation accompanied by formation of a hexagonal carbon mesh are used. Furthermore, it is known that a significant improvement in properties can be achieved when drawing the fiber during the process so as to orient the hexagonal carbon mesh along the axis of the fiber. For the PAN type carbon fiber produced as described above, general purpose (GP) type and high tensile strength (HT) type are available.

[0007]

## 2) Pitch type carbon fiber

Pitch type carbon fiber is classified into two main types consisting of isotropic pitch carbon fibers comprising isotropic pitch and mesophase pitch type carbon fibers which have optical anisotropy. The production process is very similar to that of the aforementioned PAN type carbon fiber and consists of spinning, insolubilization treatment, and carbonation based on a high-temperature process.

[0008]

Good orientation along the axis direction can be achieved in the mesophase pitch type carbon fiber without the aforementioned drawing process required for the PAN type carbon fiber, and the cross-sectional structures of the fiber such as radial, random, and coaxial cylinders (onion) can be controlled by the viscosity of the pitch. Mesophase pitch type carbon fibers are a high modulus (HM) type and are gaining attention as a composite material of the future. Isotropic pitch type carbon fibers belong to the GP grade and have been used as insulation materials, etc.

[0009]

## 3) Vapor-phase epitaxial type carbon fiber

As a typical example, a method where hydrogen is used as a carrier gas and benzene vapor is fed to an electric furnace kept at approximately 1050°C and fibers are grown on a substrate using fine iron particles as a catalyst can be mentioned. For the growth process, three types, namely, nuclei formation, growth of very fine fibers in the axis direction, and growth in the lateral direction so that the thickness is increased in the lateral direction of the fiber, are conceivable. For the catalyst, iron hyperfine particles of approximately 10 nm are required, and after formation of the fiber, it exists at the tip of the fiber as  $\text{Fe}_3\text{C}$ . It is hypothesized that hydrogen gas functions to control reduction of the iron and thermal decomposition of benzene, as well. The fiber produced has a structure comprising a hollow tube at the center, a flat and thin mesh layer, and a thick outside layer having a mesh of approximately 1 mm arranged essentially parallel to the axis. It is hypothesized that the hollow tube having a flat and thick mesh structure at or near the center is formed with the iron catalyst as a nuclei and that the thick outer layer is formed as a result of thermal decomposition of benzene. The aforementioned tube is observed when carbon monoxide is subjected to vapor-phase thermal decomposition using iron as a catalyst. G. G. Tibbets explains the formation of a similar fiber using methane gas in J. Cryst. Growth, 73 (1985) 431.

[0010]

For the vapor-phase epitaxial method, a seeding process in which a catalyst is applied to a substrate (Seeding Catalyst Method) and a floating catalyst method where the catalyst is floated in the vapor phase can be mentioned. The diameter of the fiber is small in the floating catalyst method, and folding is likely to occur. Furthermore, Ishioka et al. explain that the fiber yield can be increased when a mixed gas of hydrogen and carbon dioxide-carbon monoxide is used as the carrier gas and that the fiber yield can be increased when a mixture of ferrocene and metal acetylacetonate is used as the catalyst in Carbon, 30 (1992) 859 and Carbon, 30 (1992) 865.

[0011]

When a heat treatment is applied to the fiber produced by the seeding method, a graphite-like lamination structure develops. In other words, a mesh structure develops at around 2000°C, and a mesh-like lamination structure develops at around 2500°C. A graphite-like laminated structure barely develops in the fiber produced by the floating catalyst method. When the aforementioned fiber is heat-treated at a temperature of 2800°C or above, polygonization, in which the outer wall of the fiber forms a polygon, occurs.

[0012]

In view of the aforementioned manufacturing methods, flame retardancy and insolubility are required in air at a temperature in the range of 150–400°C in PAN type and pitch type; furthermore, carbonization and graphitization are required, as well, for the vapor-phase epitaxial method. In other words, a carbonaceous material carbonized by a heat treatment at approximately 1300°C and a graphite material graphitized at approximately 2800°C are available. The density increases with the aforementioned heat treatment, and resistivity is likely to be reduced. As for the material, in general, density, tensile strength, and tensile modulus increase, and resistivity decreases in the order of isotropic pitch material, PAN material, mesophase pitch material, and vapor-phase epitaxial material. In isotropic carbon fibers, the mean spacing is approximately 0.344 nm and a random-layer structure remains even when a high-temperature heat treatment is provided. However, when a high-temperature heat treatment is provided for the vapor-phase epitaxial type carbon fiber at a temperature above 2400°C, a mean spacing of approximately 0.336 nm can be achieved, and an ideal laminated structure can be achieved. It can be evaluated by measuring the magnetic resistivity as well.

[0013]

The diameter of the carbon fiber that can be produced by the aforementioned manufacturing methods is at least several  $\mu\text{m}$ , and when these methods are compared, a laminar



mesh structure, which is most likely to be parallel to the axis, can be produced by the vapor-phase epitaxial method so that a fiber with the finest diameter can be produced. The material is close to carbon nanotube material.

[0014]

The prior art is explained below with a carbon nanotube material recently developed.

[0015]

A material with a diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less that is finer than carbon fiber is commonly referred to as a carbon nanotube and is distinguished from carbon fiber, but a clear boundary does not exist. In the present specification, a thin, long material having a diameter of several  $\mu\text{m}$  or greater is referred to as carbon fiber, and a thin, long material having a diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less is referred to as carbon nanotube. And furthermore, a material having the plane of a hexagonal mesh essentially parallel to the axis is referred to as a carbon nanotube material, and a material where amorphous carbon surrounds the carbon nanotubes is included under the definition of carbon nanotube as well.

[0016]

When the aforementioned carbon nanotubes are further specified, in general, those having a single hexagonal mesh tube are referred to as single-wall nanotubes (hereinafter referred to as SWNT), and those having a structure comprising multilayer hexagonal mesh tubes are referred to as multi-wall nanotubes (hereinafter referred to as MWNT). The type of structure of the carbon nanotubes is determined more or less by the synthesis method and conditions used, but production of carbon nanotubes having identical structures has not been possible.

[0017]

A brief summary of the structure of the aforementioned carbon nanotubes is shown in Figure 1. The left-hand side of the figure in Figure 1a-d is a schematic view of carbon nanotubes or carbon fiber observed from the side, and the right-hand side is a cross-sectional view. A carbon fiber has a cylindrical shape, as shown in Figure 1a where the diameter is large and parallel to the axis and there is an absence of a mesh structure; and in the vapor-phase epitaxial method utilizing a catalyst, a tube-like mesh structure parallel to the axis is formed at or near the center of the tube as shown in Figure 1b, but, in many cases, it is surrounded with a high proportion of carbon having an amorphous structure. In the arc discharge method, a MWNT with a mesh structure developed parallel to the axis is formed at the center as shown in Figure 1c, and the ratio of surrounding adsorbed amorphous carbon is low. And furthermore, in the arc

discharge method and laser vaporization method, a single-layer tube-like mesh structure is developed as shown in Figure 1d, and the structure referred to as SWNT is likely to be produced.

[0018]

Currently, three different types of manufacturing methods are used for the production of the aforementioned carbon nanotubes: a method similar to the vapor-phase epitaxial method used for carbon fibers, the arc discharge method, and the laser vaporization method. In addition to the aforementioned three different methods, the plasma synthesis method and solid-phase reaction method are known. In this case, three typical methods are briefly explained below.

[0019]

1) Thermal decomposition method

The aforementioned method is essentially the same as the vapor-phase epitaxial method for carbon fiber. The aforementioned method is described by C. E. Snyder et al. in Publication Number WO89/07163 of International Patent Application[s]. Ethylene, propylene, etc., are introduced to the reaction vessel with hydrogen, and, at the same time, metal hyperfine particles are introduced. In addition to the aforementioned substances, saturated hydrocarbons such as methane, ethane, propane, butane, hexane, and cyclohexane, unsaturated hydrocarbons such as ethylene, propylene, benzene, and toluene, acetone, methanol, and raw materials containing oxygen such as carbon monoxide may be used as raw material gases. Furthermore, a ratio of raw material gas and hydrogen of 1:20-20:1 is suitable, and for a catalyst, Fe and mixtures of Fe and Mo, Cr, Ce, and Mn are recommended, and a method where the aforementioned catalysts are adsorbed onto fumed alumina has been proposed as well. The reaction temperature is in the range of 550-850°C, and for the gas flow ratio, 100 sccm of hydrogen per inch diameter and approximately 200 sccm of a raw material gas containing carbon are desirable. Growth of carbon nanotubes is observed at approximately 30 min-1 h after introduction of the fine particles.

[0020]

The carbon nanotubes produced as described above have a diameter of approximately 3.5-75 nm, and the length reaches 5-1000 times the diameter. The mesh structure of the carbon is parallel to the axis of the tubes, and adsorption of thermally decomposed carbon on the outside of the tube is insignificant.

[0021]

Furthermore, though production efficiency is poor, production of SWNT by reacting at 1200°C using Mo as a catalyst and carbon monoxide gas as a raw material gas is reported by H. Dai et al. in *Chemical Physics Letters* 260 (1996), pp. 471-474.

[0022]

## 2) Arc discharge method

The arc discharge method was first disclosed by Iijima et al. and is explained in detail in *Nature* Vol. 354 (1991) pp. 56-58. The arc discharge method is a simple method using DC arc discharge in an argon atmosphere at approximately 100 torr using a carbon rod electrode. Growth of carbon nanotubes is observed on a part of the surface of the cathode with carbon fine particles of 5-20 nm. The aforementioned carbon nanotubes have a diameter of 4-30 nm and a length of approximately 1  $\mu\text{m}$  and have a laminar structure where 2-50 tube-like carbon meshes are superposed, and the mesh structure of the aforementioned carbon is formed as a helical structure parallel to the axis. The pitch of the spiral varies for each tube and for each layer inside the tube, and furthermore, in the case of a multilayer tube, the layer-to-layer distance is 0.34 nm and is essentially the same as the layer-to-layer distance of graphite. The leading end of the tube is closed with a carbon network.

[0023]

Furthermore, T. W. Ebbesen et al. described a condition used for mass production of carbon nanotubes using the arc discharge method in *Nature* Vol. 358 (1992) pp. 220-222. A carbon rod with a diameter of 9 mm is used for the cathode, and a diameter of 6 mm is used for the anode. The rods are arranged facing each other at a distance of 1 mm inside the chamber, and an arc discharge of approximately 18 V and 100 A is generated in a helium atmosphere at approximately 500 torr. When 500 torr or below is used, the ratio of carbon nanotubes formed is low, and the overall yield ratio is reduced when greater than 500 torr. When the optimum condition of 500 torr is used, the ratio of carbon nanotubes in the reaction product reaches 75%. When an argon atmosphere is used, the yield of the carbon nanotubes is reduced. Furthermore, a high proportion of nanotubes produced is observed at or near the center of the carbon rod.

[0024]

## 3) Laser vaporization method

The laser vaporization method is reported by T. Guo et al. in *Chemical Physics Letters* 243 (1995) pp. 49-54, and furthermore, production of a rope-like SWNT based on the laser vaporization method is reported by A. Thess et al. in *Science* Vol. 273 (1996) pp. 483-487. The

outline of the aforementioned method is explained below. First, a carbon rod dispersed with Co or Ni is arranged inside a quartz tube, approximately 500 torr of Ar is filled in the quartz tube, and then this is heated to approximately 1200°C. Furthermore, a NdYAG laser is applied from the edge of the upstream side of the quartz tube so as to vaporize the carbon rod. As a result, carbon nanotubes are deposited on the downstream side of the quartz tube. The aforementioned method is a promising method for selective production of SWNT, and a rope-like shape is likely to be achieved by collection of the SWNT.

[0025]

Application of carbon nanotubes in the prior art is explained below.

[0026]

Currently a product utilizing carbon nanotubes is not available, but research on applications is being actively pursued. Typical examples are explained briefly below.

[0027]

1) Electron source

Carbon nanotubes have a pointed end and exhibit electrical conductivity; thus, they are being researched as an electron source. An electron source where carbon nanotubes produced by the arc discharge method and purified and placed on a substrate through a filter is reported by W. A. de Heer et al. in Science Vol. 270 (1995) p. 1179. In the aforementioned report, the electron source is a collection of carbon nanotubes, and it is reported that a discharge current of 100 mA or higher was achieved from 1 cm<sup>2</sup> area upon application of 700 V. Furthermore, A. G. Rinzler et al. reported approximately 1 nA from carbon nanotubes with a closed end, and approximately 0.5  $\mu$ A of discharge current was obtained when carbon nanotubes produced by arc discharge method were attached to an electrode and approximately 75 V was applied in Science Vol. 269 (1995) p. 1550.

[0028]

2) STM and AFM

Application of carbon nanotubes to STM and AFM is reported by H. Dai et al. in Nature 384, (1996) p. 147. The carbon nanotubes in this case are produced by the arc discharge method, and the end member is SWNT with a diameter of approximately 5 nm. The tip is thin and flexible; thus, the bottom of gaps in the sample can be observed and are said to produce an ideal tip with an absence of tip crash at the end.

[0029]

3) Hydrogen storage material

A. C. Dillon et al. disclosed the ability to store an amount of hydrogen molecules several times that of the carbon produced in a pitch type raw material forming an SWNT in Nature Vol. 386 (1997) pp. 377-379. Though the study of this application has just begun, application as a hydrogen storage material for automobiles, etc., is expected.

[0030]

Problems to be solved by the invention

In the structures and manufacturing methods of carbon nanotubes of the prior art, the thickness and orientation of the carbon nanotubes produced is random, and furthermore, the electrode is not joined to the carbon nanotube immediately after growth. In other words, upon application of carbon nanotubes, it is necessary to recover them and to purify them after synthesis, and furthermore, to form them into a specific shape according to the form used. For example, when used as an electron source, it is necessary to remove individual carbon nanotubes and to bond one end to an electrode as described in A. G. Rinzler et al., Science Vol. 269 (1995) pp. 1550-1553. Furthermore, Walt A. de Heer et al. in Science Vol. 270 (1995) pp. 1179-1180 and Science Vol. 268 (1995) pp. 845-847 describes a process where the standing of the tube on the substrate with a ceramic filter is required for the carbon nanotubes produced by the arc discharge method. In this case, active joining of the electrode and the carbon nanotube is not achieved.

[0031]

Direct growth of carbon nanotubes on a substrate can be achieved by the thermal decomposition method utilizing a seeding catalyst. However, the substrate temperature is high and the control of the growth direction of carbon nanotubes is not possible; control of the thickness is less likely to be achieved; and furthermore, growth of amorphous carbon is likely to occur on the outer walls of the tubes. Moreover, bonding of the carbon nanotubes to the substrate is poor.

[0032]

And furthermore, high current is required in arc discharge, and the temperature at the growth area of the carbon nanotube is very high, so that the direct formation of carbon nanotubes on a substrate made of a material such as quartz and metal is not possible.

[0033]

In the same manner, in the laser vaporization method, the carbon nanotube grows inside a high-temperature flame and is deposited by the gas at low temperature areas downstream; thus, growth on a specific substrate is not possible.

[0034]

Furthermore, technology for controlling the current flow into the carbon nanotube utilizing a magnetic field has not been reported.

[0035]

As explained in regard to the aforementioned prior art, the formation of nanotubes in a specific direction onto a specific substrate is extremely difficult, and growth, while one end or both ends of the carbon nanotubes are joined to an electrode, has not been possible.

[0036]

The purpose of the present invention is to eliminate the aforementioned problems of the prior art.

[0037]

In other words, the purpose of the present invention is to provide a device capable of allowing current to flow efficiently through carbon nanotubes by joining one or both ends of carbon nanotubes to an electrode on a substrate.

[0038]

Another purpose of the present invention is to provide a device capable of controlling the amount of current flowing through the carbon nanotubes by means of a magnetic field.

[0039]

Another purpose of the present invention is to provide a method of manufacturing a device capable of controlling the amount of current flow through the carbon nanotubes with a magnetic field.

[0040]

Still another purpose of the present invention is to provide a method for growing carbon nanotubes having a specific directionality on a substrate.

[0041]

Means to solve the problem

The aforementioned purposes can be achieved by the device and manufacturing method of the present invention described below. Thus, the present invention is a carbon nanotube device characterized by the fact that at least one end of the aforementioned carbon nanotube is connected to a substrate, there are catalytic hyperfine particles containing at least one type of metal selected from Fe, Co, and Ni at the junction, and the aforementioned catalytic hyperfine particles are dispersed in a material consisting essentially of one or more metals comprising Cu, Ag, Au, and Cr in a device utilizing carbon nanotubes.

[0042]

Furthermore, the manufacturing method of the present invention is a method of producing a carbon nanotube where growth of the carbon nanotube is achieved by means of thermal decomposition utilizing a catalyst on a substrate, wherein the carbon nanotubes are grown on the surface of a substrate, where catalytic hyperfine particles containing at least one metal selected from Fe, Co, and Ni are dispersed in the main metal component consisting of at least one of Cu, Ag, Au, and Cr, and the aforementioned substrate dispersed with catalytic hyperfine particles is heated in an atmosphere containing either ethylene, acetylene, or carbon monoxide, or a gaseous mixture thereof, as a raw material gas at a temperature in the range of 400-800°C to initiate thermal decomposition of the raw material gas.

[0043]

In the carbon nanotube device of the present invention, modulation of the current flowing in the carbon nanotubes is made possible by application of an external magnetic field.

[0044]

Embodiment of the invention

A preferred embodiment of the present invention is explained below.

[0045]

In the device of the present invention, a carbon nanotube device, in which the substrate is Si, the catalytic hyperfine particles are Fe and/or Co metal, and the aforementioned catalytic hyperfine particles are dispersed in a material consisting mainly of Cu, is especially desirable. When a metal containing Fe and Co is used for the catalytic hyperfine particles where the substrate is Si, it is desirable if the aforementioned catalytic fine particles are dispersed in a film

mainly composed of copper from the standpoint of three factors: low temperature growth of the carbon nanotube, control of current by the magnetic field, and dispersibility in copper.

[0046]

And furthermore, in the manufacture of a device utilizing carbon nanotubes, growing carbon nanotubes on the surface of the Si substrate in which catalytic hyperfine particles containing Fe or Co are dispersed in a material mainly composed of copper is a preferred embodiment of the present invention. In this case, it is desirable if the aforementioned substrate is heated in an atmosphere containing either ethylene, acetylene, or carbon monoxide, or a gaseous mixture thereof, as a raw material gas at a temperature in the range of 400-800°C to initiate thermal decomposition of the raw material gas from the standpoint of the properties of the carbon nanotubes and from the standpoint of dispersibility of the catalytic hyperfine particles. Needless to say, in addition to the aforementioned gases, liquid materials such as cyclohexane or benzene can be vaporized and used as a raw material gas, as well, but from the standpoint of the low temperature growth, either ethylene, acetylene, or carbon monoxide is desirable. Furthermore, it is desirable if hydrogen gas is included from the standpoint of dehydration of the raw material in some cases.

[0047]

It is desirable if the diameter of the catalytic microparticle used in the present invention is in the range of several nm to several hundreds of nm.

[0048]

In explanation of the effect of the present invention, a fine particle dispersing GMR film is used, and the aforementioned fine particle dispersing GMR is explained below.

[0049]

GMR is an abbreviation for Giant Magnetic Resistance, which is a phenomenon in which the electric resistance of a film having a specific structure is reduced upon application of a magnetic field. In general, a laminated thin metal film is used and a combination of Fe/Cr, Co/Cu, etc., is desirable. The aforementioned GMR effect is observed in a hyperfine particle-dispersed film (granular alloy film) as well as in a metal lamination film. It is hypothesized that the aforementioned GMR effect is caused by reduction in scattering based on spin of the free electrons as a result of the magnetic moment of the metal thin layer or fine particles such as Fe and Co becoming aligned upon application of an external magnetic field.



[0050]

The hyperfine particle-dispersed film can be produced by a method such as the simultaneous sputtering method or ICB (Ion Cluster Beam) method. The particle diameter of the fine particles such as Fe and Co dispersed in the copper can be controlled to a certain point by heating the substrate during the film formation process or providing an annealing treatment after the film formation. The particle diameter of the fine particles is in the range of several nm to several tens of nm. Fe, Co, etc., hyperfine particles exist on the surface of the hyperfine particle-dispersed film produced as described above and can be used as growth nuclei for carbon nanotube growth.

[0051]

In order to grow carbon nanotubes on a substrate having the aforementioned catalytic microparticle growth nuclei, a method in which the substrate is heated in a gas atmosphere consisting of the raw material gas with a dilution gas, growth promoting gas, etc., added can be used. For the raw material gas, the aforementioned many gases containing carbon can be used effectively. For example, in addition to those made of only carbon and hydrogen, those made of methane, ethane, propane, butane, pentane, hexane, ethylene, acetylene, benzene, toluene, cyclohexane, and furthermore, benzonitrile, acetone, ethyl alcohol, methyl alcohol, and a carbon monoxide gas containing other elements can be mentioned. A desirable raw material among those listed above varies slightly depending on the type of the substrate used, composition such as growth nuclei, growth temperature, pressure, etc., and a raw material consisting of only carbon, hydrogen, and oxygen is desirable from the standpoint of a lower likelihood of impurities. Furthermore, from the standpoint of low temperature of carbon nanotubes, ethylene, acetylene, and carbon monoxide are desirable. Furthermore, for the growth promotion gas, hydrogen can be mentioned, where the effectiveness of the hydrogen depends on the raw material gas, reaction temperature, and composition of the growth nuclei; thus, it is not necessary for it to be included. On the other hand, a dilution gas is effective when growth is too fast or a reduction in the toxicity or explosiveness of the raw material gas is desired, and inert gases such as argon, helium, or nitrogen can be mentioned.

[0052]

The production process of the carbon nanotube device produced as described above is shown in Figures 2 and 4. Figure 2 is a cross-sectional diagram used for explanation of the process, and in Figure 2, 20 is the substrate, 21 is the hyperfine particle-dispersed film before annealing, 22 is the hyperfine particle-dispersed film after annealing, 23 is the raw material gas, 24 is the hyperfine particle support film consisting essentially of an element such as Cu, and 25

is the carbon nanotubes. An outline of the manufacturing method of the carbon nanotubes is explained below based on the aforementioned figure. First, as shown in Figure 2a, a thin film mainly composed of Cu, Ag, Au, or Cr and uniformly dispersed with metal hyperfine particles consisting essentially of Fe, Co, or Ni is formed on a substrate. For the film formation method used in this case, a two-component simultaneous sputtering process in which Cu and Co, for example, are used as the target can be mentioned. When annealing is done after the film formation process at 400-800°C under a reducing atmosphere, homogeneity of the dispersion is broken and a film dispersed with hyperfine particles 22 can be produced in which catalytic hyperfine particles 23 such as Co are deposited inside or on the surface of the hyperfine particle support film 24 mainly composed of Cu, etc. The aforementioned dispersion state is incomplete, and a small amount of a solid solution of Cu is observed in the catalytic fine particles or a small amount of a solid solution Fe or Co is observed in the Cu film used as the fine particle support film.

[0053]

Furthermore, the growth of carbon nanotubes is conducted in a reaction device such as the one shown in Figure 4. The diagram of the device shown in Figure 4 is explained below. In Figure 4, 41 is the reaction vessel, 42 is the substrate, and 43 is an infrared absorber that also functions as a substrate holder. 44 is a supply line for the raw material gas such as ethylene, and it is desirable when the arrangement is such that the concentration of the raw material gas becomes uniform at and near the substrate. 45 is a supply line for the introduction of the reaction-promoting gas such as hydrogen or a dilution gas such as helium and is also effective to prevent fogging of the infrared transmitting window 49 as a result of decomposition of the raw material gas. 46 is the exhaust line for the gas and is connected to a turbomolecular pump or a rotary pump. 47 is an infrared lamp for heating the substrate. Furthermore, 48 is a converging mirror used for efficient focusing of the infrared rays onto the infrared absorber. Although not shown in the figure, a vacuum gauge for monitoring the pressure inside the container, a thermocouple for measuring the temperature of the substrate, etc., also are provided. Needless to say, in addition to the aforementioned device, an electric furnace type device where the entire device is heated externally may be used as well. In the actual growth of carbon nanotubes, for example, 10 sccm of ethylene is introduced as the raw material gas from 44; 10 sccm of hydrogen is introduced from 45; the pressure inside the container is adjusted to 1000 Pa; the substrate is heated by the infrared lamp to 700°C; and the reaction is conducted for 60 min.

[0054]

A material produced as described above is shown in Figure 2c. The diameter of the carbon nanotube depends on the diameter of the catalytic hyperfine particles and other reaction conditions used, where a diameter in the range of several nm to submicrons and a length in the range of several tens of nm to several tens of  $\mu\text{m}$  can be achieved. Furthermore, one or both ends of the tube are connected to the substrate; thus, it is especially convenient when used as a probe for electric-field electron discharge, STM, etc., or as a vibrator for a quantum effect device, micromachine, etc., and a variety of electrodes. And furthermore, carbon is chemically stable and has high strength; thus, it is possible to be used as a modification method for the substrate surface as well.

[0055]

#### Application examples

Application examples of the present invention are explained in further detail with reference to the attached figures, but the present invention is not limited by these examples and modifications within the range of the claims of the present invention are possible.

[0056]

#### Application Example 1

The carbon nanotube device of the present invention and its manufacturing method are explained using the cross-sectional diagram of Figure 3 for explanation of the process and the schematic view of the device shown in Figure 4.

[0057]

In Figure 4, 41 is the reaction vessel, 42 is the substrate, and 43 is the infrared absorbing plate that also serves as the substrate holder. 44 is the supply line for introduction of the raw material gas and is arranged in such a manner that the concentration of the raw material gas becomes uniform at and near the substrate. 45 is the supply line for introduction of hydrogen gas and is arranged near the window 49 to prevent fogging of infrared transmitting window 49 due to decomposition of the raw material gas. 46 is the exhaust line for the gas and is connected to a turbomolecular pump or rotary pump. 47 is the infrared lamp for heating the substrate. Furthermore, 48 is a converging mirror used for efficient focusing of infrared rays onto the infrared ray absorbing plate. Also, a vacuum gauge for monitoring the pressure inside the container and a thermocouple for measuring the temperature of the substrate are provided.

[0058]

First, the preparation of the substrate before growing carbon nanotubes will be explained below.

[0059]

First, an electrode was formed on the substrate. For the substrate, a cleaned sapphire substrate or Si wafer substrate was used, and 100 nm of Co was formed by means of RF sputtering. The sputtering conditions used were RF power of 400 W and Ar = 5 mtorr. Furthermore, in order to form a hyperfine particle-dispersed film on a part of the electrode produced above, areas other than the aforementioned area were covered with a metal mask; Cu and Co, Cr and Fe, Ag and Ni, Au, Co and Ni were simultaneously sputtered under the conditions used for formation of the electrode, or the simultaneous resistance heating method was used to form a film of approximately 200 nm. In this case, the ratio of A (Cu, Cr, Ag, and Au) to B (Fe, Co, and Ni) was approximately 5:1. When the aforementioned substrate was arranged in the reactor shown in Figure 4 and annealing was performed for 20 min at 600°C in an atmosphere of 4% hydrogen and 96% helium, a hyperfine particle-dispersed film 32 in which catalytic hyperfine particles 33 of Fe, Co, and Ni with a particle diameter of several nm to several tens of nm dispersed at a relatively high density inside or on the surface of hyperfine particle support film 34 made of Cu, Cr, Ag, and Au was formed on the surface of the substrate.

[0060]

Furthermore, while the substrate having the aforementioned catalytic hyperfine particles was left inside the reactor, first, 10 sccm of hydrogen gas was introduced from supply line 45 so as to increase the pressure inside the reactor to 500 Pa. Then, the infrared lamp was turned on to increase the temperature of the substrate to 400-800°C. After the temperature was stabilized, approximately 10 sccm of raw material gas consisting of methane, ethane, acetylene, carbon monoxide, and benzene was introduced from supply line 44 to increase the pressure inside the reactor to 1000 Pa and retained for 20 min. Furthermore, the infrared lamp was turned off, the gas supply was stopped, and the temperature of the substrate was returned to room temperature. The substrate was then removed to the outside.

[0061]

When the surface of the substrate was examined under FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope) growth of carbon nanotubes was observed only on the hyperfine particle-dispersed film in each of the substrates as shown in Figure 3d. The diameter of carbon nanotubes was in the range of several nm to several tens of nm depending on the raw

material gas and catalytic hyperfine particles, and growth was observed in the direction perpendicular to the substrate as one end or both ends of the nanotubes were bonded to the substrate. However, when methane was used as the source gas, the degree of growth of the carbon nanotubes was insignificant. Furthermore, when benzene was used as the source gas, variation in diameter of the carbon nanotubes was observed, some being several hundreds of nm. The optimum temperature for growth of the carbon nanotubes increased in the order of carbon monoxide, acetylene, ethylene, benzene, and methane. Furthermore, when catalytic hyperfine particles were dispersed in Cu, the growth of the carbon nanotubes was the highest on an Si wafer substrate.

[0062]

In order to evaluate the properties of the carbon nanotube device produced, an electrode was attached to the electrode film on the substrate, the device was placed in a vacuum chamber, and a counter electrode was arranged parallel to the substrate at a distance of 0.1 mm from the substrate. Furthermore, the chamber was evacuated to  $10^{-8}$  torr; then, a positive potential was applied to the counter electrode, and the electron discharge rate from the carbon nanotube was measured. As a result, the current flow was one order of magnitude higher compared with a film in which carbon nanotubes were simply dispersed. It is hypothesized that the aforementioned effect is based on sufficient bonding of the carbon nanotubes with the electrode. Furthermore, when a 1000 Oe magnetic field was applied parallel to the film of the aforementioned device, the electron discharge rate was increased by 10%. It is hypothesized that the aforementioned effect is based on the alignment of the spin of hyperfine particles such as Fe, Co, and Ni bonded to the carbon nanotubes. When carbon nanotubes were simply dispersed on the electrode, a change in current upon application of a magnetic field was not observed. This indicates that the device of the present invention actively responds to the magnetic field.

[0063]

#### Application Example 2

The structure of a horizontal carbon nanotube device and an example of its manufacturing method are explained using the schematic view of Figure 5 and the schematic view of the device shown in Figure 4. In Figure 5, a) is a schematic top view, and b) is a horizontal cross-sectional view.

[0064]

As in the case of Application Example 1, using RF simultaneous sputtering, a Co/Cu dispersed film was formed on substrate 50 to form a film thickness of 200 nm with a metal mask.

The sputtering conditions used in this case were RF power of 400 W and Ar = 5 mtorr, and the component ratio of Co:Cu was approximately 1:4. When the aforementioned substrate was placed in the reactor shown in Figure 4 and annealing was done in a vacuum of  $10^{-7}$  torr for 20 min at 450°C, deposition of Co in the dispersed film took place and a condition where hyperfine particles of Co with a particle diameter in the range of several nm to several tens of nm was achieved, and a film with dispersed catalytic hyperfine particle 53 was produced.

Furthermore, the substrate having the aforementioned catalytic hyperfine particle-dispersed film was left inside the reactor; then, 20 sccm of hydrogen gas was introduced from supply line 45 to increase the pressure inside the reactor to 500 Pa. Furthermore, the infrared lamp was turned on to increase the temperature of the substrate to 600°C. After the temperature was stabilized, approximately 20 sccm of mixed raw material gas in which acetylene was diluted to 10% with nitrogen was introduced to increase the pressure inside the reaction container to 1000 Pa, and the pressure was retained for 20 min. In this case, the arrangement was made so that the acetylene flowed from substrate A to B. Afterward, the infrared lamp was turned off, the gas supply was stopped, and the temperature of the substrate was returned to room temperature. The substrate was then removed to the outside. Then, it was covered with a metal mask and film formation was conducted for Co electrodes 51 and 52 to form a film thickness of 100 nm using the sputtering method. At this time, most of the ends of carbon nanotubes 54 were covered with electrode 52 and electrically connected.

[0065]

When the surface of the substrate produced was examined by FE-SEM, carbon nanotubes 54 were grown from hyperfine particle-dispersed film 53 along the flow of the source gas in the direction from A to B as shown in Figure 5a and b, and the space between electrodes 51 and 52 was bridged by carbon nanotubes. The diameter of the carbon nanotubes 54 was in the range of several nm to several tens of nm.

[0066]

In order to evaluate the properties of the carbon nanotube device produced, wires were connected to electrodes 51 and 52 on the substrate, and voltage and a magnetic field were applied and the current-voltage characteristic was measured. In this case, the magnetic field was applied in a direction perpendicular to A-B of Figure 5. As a result, when the voltage was the same, a current flow higher by approximately 10% compared to the initial case without application of a magnetic field was measured, and when the magnetic field was returned to zero, the current flow was approximately 3% higher compared with the initial case without application of the magnetic field. As a result, it was confirmed that the device of the present invention is a

device capable of detecting the hysteresis of a magnetic field. Furthermore, in an element in which a carbon nanotube device was dispersed on a substrate and a platinum electrode was formed and used for comparison, response to the magnetic field was absent.

[0067]

#### Application Example 3

Furthermore, the structure of a Tip type carbon nanotube device and an example of its manufacturing method are explained with a schematic cross section used for explanation of the process of Figure 6, and a schematic view of the device used is shown in Figure 4 below.

[0068]

First, an Si wafer used as substrate 60 was formed in the shape of a beam using photolithography as shown in Figure 6a, and Co electrode 61 with a film thickness of 100 nm was formed on the surface by the sputtering method. Furthermore, a hyperfine particle-dispersed area 62 was formed on a portion of the aforementioned beam. In production of the hyperfine particle-dispersed area 62, a film having pores was formed on electrode 61 and diagonal deposition of Co and Cu was provided by the resistance heating method and the pores were subsequently removed. The ratio of Co and Cu used in this case was approximately 1:4. When the aforementioned substrate was arranged in the reactor shown in Figure 4 and annealing was done for 20 min at 450°C in a vacuum of  $10^{-7}$  torr, Co in the dispersed film was deposited and a dispersed state of Co catalytic hyperfine particles 63 with a particle diameter in the range of several nm to several tens of nm at a relatively high density was achieved. Furthermore, while the substrate having the aforementioned catalytic hyperfine particle-dispersed film was left inside the reactor, first, 20 sccm of hydrogen gas was introduced from supply line 45 so that the pressure inside the reactor increased to 500 Pa. Then, the infrared lamp was turned on to increase the temperature of the substrate to 700°C. After the temperature was stabilized, approximately 20 sccm of ethylene gas was introduced to increase the pressure inside the reaction container to 1000 Pa, and it was retained for 20 min. Afterward, the infrared lamp was turned off, the gas supply was stopped, and the temperature of the substrate was returned to room temperature; then the substrate was removed to the outside.

[0069]

When the surface of the substrate produced was examined by FE-SEM, carbon nanotubes were found to be grown from the catalytic hyperfine particles 63 on the surface of the hyperfine particle-dispersed film 62 (as shown in Figure 6c), and the diameter of the carbon nanotube was in the range of several nm to several tens of nm.

[0070]

In order to evaluate the properties of the carbon nanotube device produced, the substrate was mounted in an STM and AFM evaluation device, and electrode 61 was formed as well. Based on the evaluation results for STM and AFM, an excellent image based on the carbon nanotube Tip was produced. Furthermore, in STM, a domain structure of the magnetized film was observed. It appears that the effect achieved is a result of the carbon nanotubes being connected to a film having a GMR effect.

[0071]

Effect of the invention

The effects described below can be achieved when the method of manufacturing carbon nanotubes explained above is used.

[0072]

1) Production of a carbon nanotube device having good electrical bonding with the electrode is made possible.

[0073]

2) Production of a carbon nanotube device in which the flow of current can be controlled by a magnetic field is made possible.

[0074]

3) Growth of carbon nanotubes in which one or both sides are joined to the electrode is made possible.

[0075]

4) Production of carbon nanotubes in which the diameter and orientation are essentially uniform is made possible.

[0076]

5) Growth of carbon nanotubes is made possible at a given position on a substrate.

#### Brief description of the figures

Figure 1 is a schematic view of the structure of a carbon fine fiber: a) is an isotropic carbon fiber, b) is a carbon nanotube having amorphous carbon around the fiber, c) is multi-wall (carbon) nanotube, and d) is single-wall (carbon) nanotube.



Figure 2 is a schematic cross-sectional view used for explanation of the production process of a vertical carbon nanotube device: a) is the film formation of hyperfine particle-dispersed film (before annealing) on a substrate, b) is the state of the film after annealing, and c) is the state of the device after growth of the carbon nanotubes.

Figure 3 is a schematic cross-sectional view used for explanation of the production process of the carbon nanotube device of Application Example 1: a) is the formation of the electrode film on the substrate, b) is the formation of hyperfine particle-dispersed film (before annealing), c) is the state of the film after annealing, and d) is the state of the device after growth of the carbon nanotubes.

Figure 4 is a diagram of the device used for growing carbon nanotubes.

Figure 5 is a schematic view used for explanation of the structure of a horizontal carbon nanotube device: a) is a top view and b) is a horizontal cross section.

Figure 6 is a schematic cross-sectional view used for explanation of the production process of a Tip type carbon nanotube device: a) shows the formation of the electrode film on the substrate, b) shows the hyperfine particle-dispersed area provided on a part of the aforementioned film, and c) shows the device after growth of the carbon nanotubes on the aforementioned surface.

#### Description of the symbols

20	Substrate
21	Hyperfine particle-dispersed film (before annealing)
22	Hyperfine particle-dispersed film (after annealing)
23	Catalytic hyperfine particle
24	Hyperfine particle support film
25	Carbon nanotubes
30	Substrate
31	Electrode film
32	Hyperfine particle-dispersed film
33	Catalytic hyperfine particles
34	Hyperfine particle support film
35	Carbon nanotube
41	Reactor
42	Substrate
43	Infrared absorbing plate
44	Raw material gas supply line
45	Growth promoting and diluted gas supply line

- 46 Exhaust system line
- 47 Infrared lamp
- 48 Infrared focusing mirror
- 49 Infrared transmitting window
- 50 Substrate
- 51 Electrode
- 52 Electrode
- 53 Hyperfine particle-dispersed film
- 54 Carbon nanotube
- 60 Substrate
- 61 Electrode film
- 62 Hyperfine particle dispersed area
- 63 Catalytic microparticle
- 64 Carbon nanotube

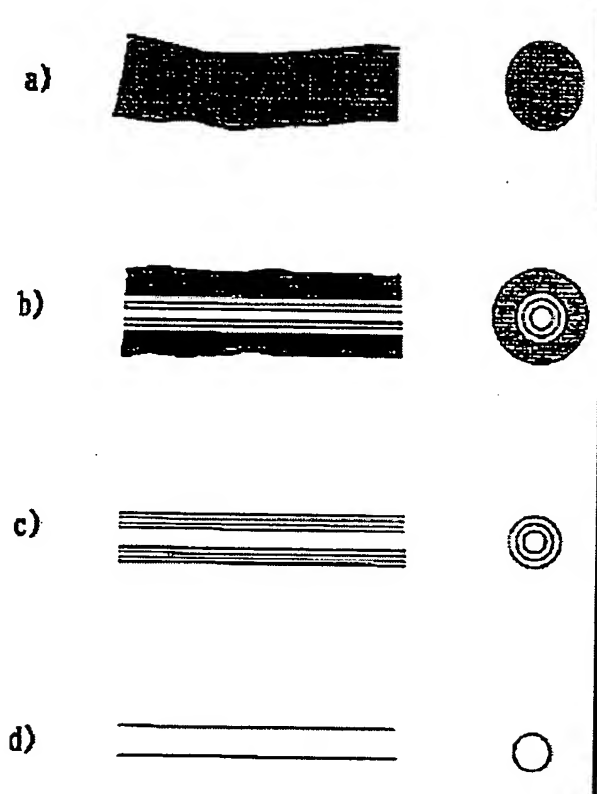


Figure 1

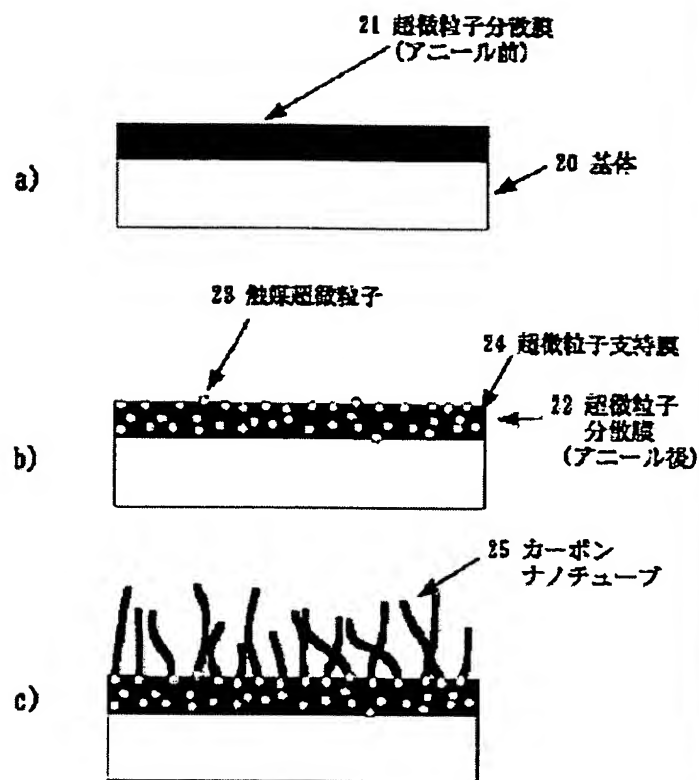


Figure 2

- Key:
- 20 Substrate
  - 21 Hyperfine particle-dispersed film (before annealing)
  - 22 Hyperfine particle-dispersed film (after annealing)
  - 23 Catalytic hyperfine particle
  - 24 Hyperfine particle support film
  - 25 Carbon nanotube

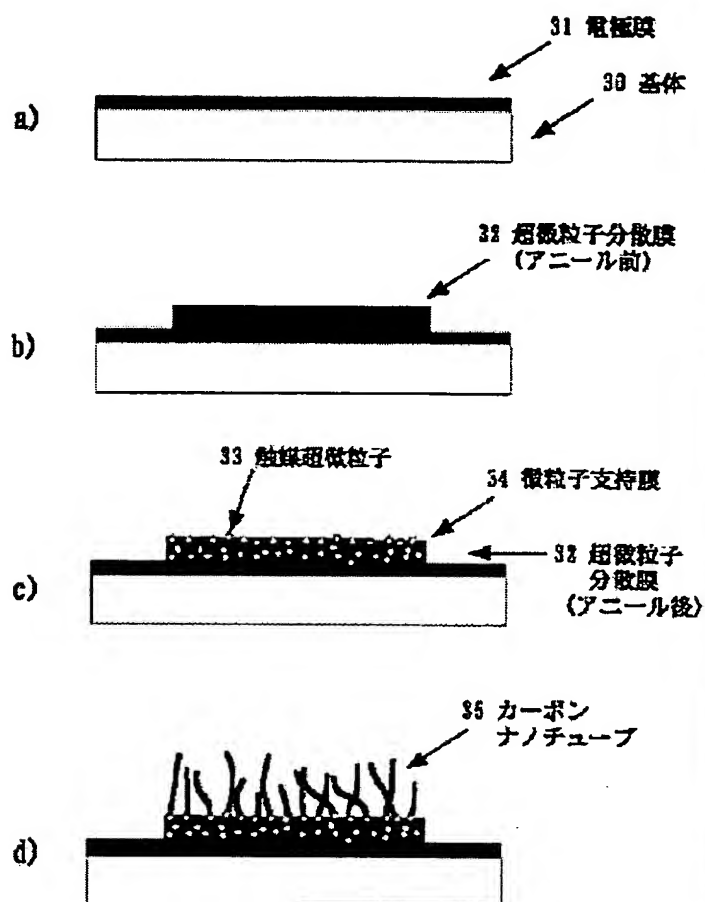


Figure 3

- Key: 30 Substrate  
 31 Electrode film  
 32 Hyperfine particle-dispersed film (before annealing)  
 32' Hyperfine particle-dispersed film (after annealing)  
 33 Raw material gas  
 34 Hyperfine particle support film  
 35 Carbon nanotubes

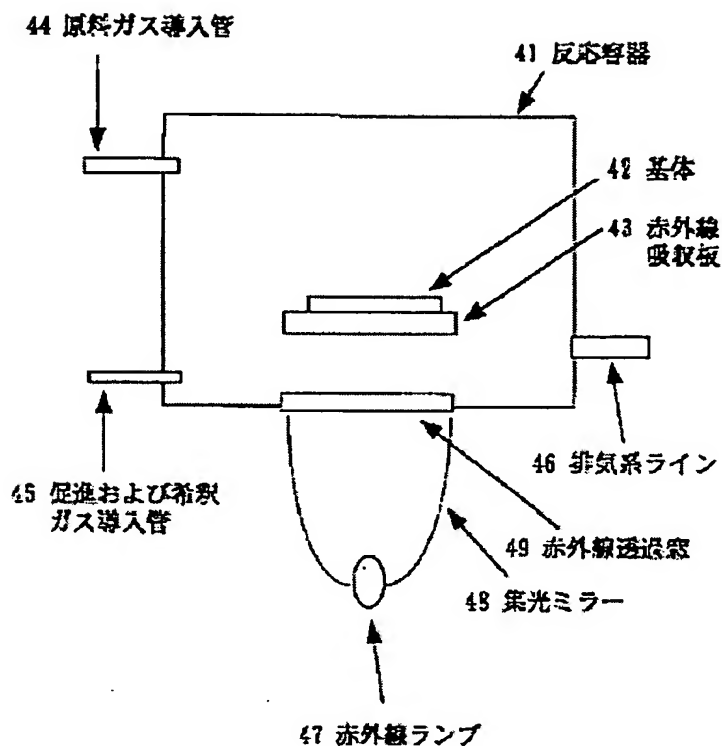


Figure 4

- Key:
- 41 Reactor
  - 42 Substrate
  - 43 Infrared absorbing plate
  - 44 Raw material gas supply line
  - 45 Growth promoting and diluted gas conduit
  - 46 Exhaust system line
  - 47 Infrared lamp
  - 48 Infrared focusing mirror
  - 49 Infrared transmitting window

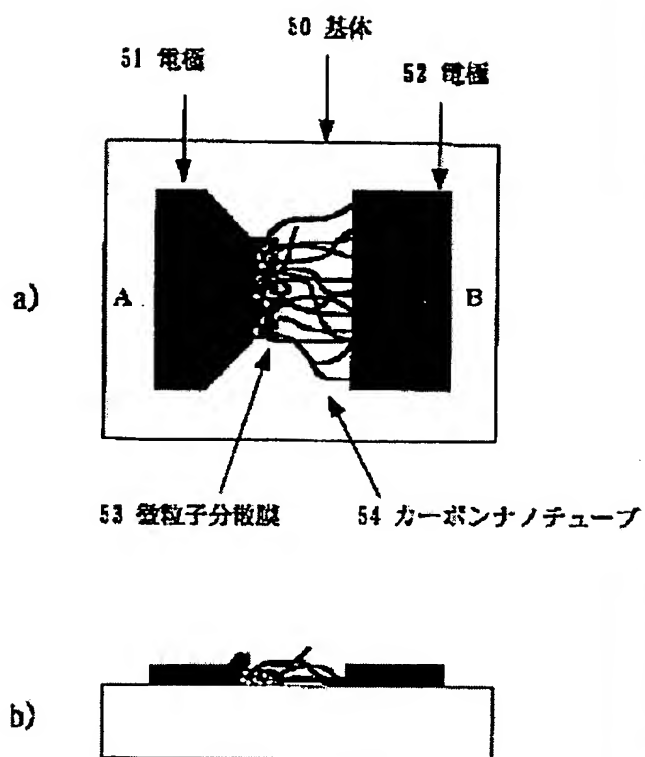


Figure 5

- Key: 50 Substrate  
51 Electrode  
52 Electrode  
53 Hyperfine particle-dispersed film  
54 Carbon nanotubes

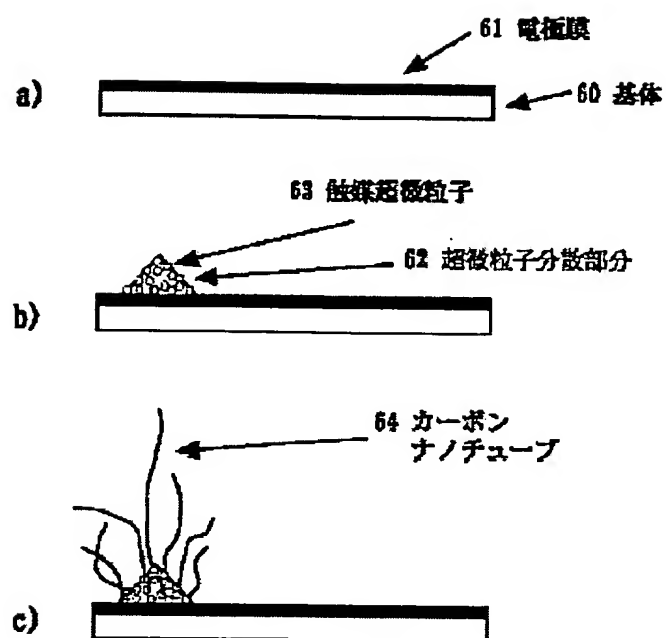


Figure 6

Key:	60	Substrate
	61	Electrode film
	62	Hyperfine particle-dispersed area
	63	Catalytic hyperfine particles
	64	Carbon nanotubes

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-139815

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int Cl <sup>4</sup>	識別記号	F I
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1 Z
B 0 1 J 23/86		B 0 1 J 23/86 M
23/89		23/89 M
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127
H 0 1 B 1/04		H 0 1 B 1/04
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-305512

(22) 出願日 平成9年(1997)11月7日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 岩崎 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

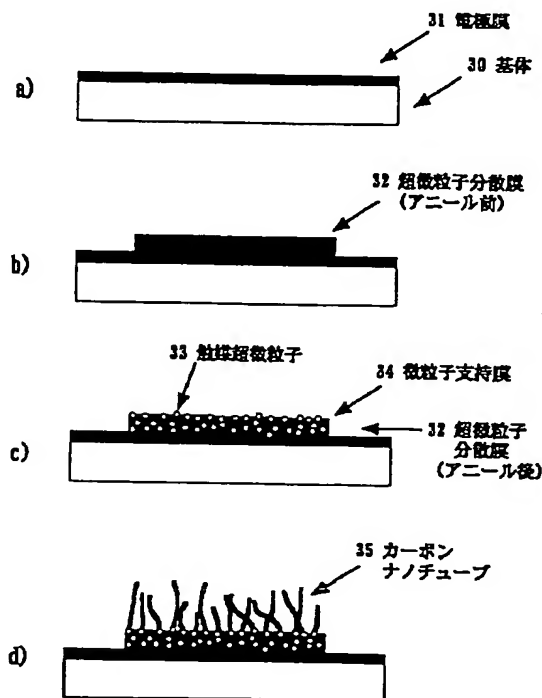
(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カボンナノチューブの片方、もしくは両端を基体上に電極に接合しカーボンナノチューブに電流を効率よく流すデバイス、カーボンナノチューブに流れる電流量を磁場で制御できるデバイスを提供する。

【解決手段】 Fe、CoまたはNiを含有する触媒超微粒子がCu、Ag、AuまたはCrが主成分である材料に分散されている表面を有する基体を、エチレン、アセチレンまたは一酸化炭素ガスを原料ガスとして含む雰囲気中で400～800℃で加熱して原料ガスを熱分解することにより基体の表面からカーボンナノチューブを成長させてデバイスを得る。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブを用いたデバイスであって、少なくとも該カーボンナノチューブの片方が基体に接続してあり、かつその接合部分にFe、Co、Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子があり、該触媒超微粒子がCu、Ag、Au、Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されていることを特徴とするカーボンナノチューブデバイス。

【請求項2】 前記基体がSiであり、前記触媒超微粒子がFe、Coのうち1種類以上からなる金属を含有するものであり、かつそれがCuを主成分とする材料に分散されている、請求項1に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項3】 前記カーボンナノチューブに流れる電流が外部磁場で変調されている、請求項1または2に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項4】 基体上に触媒を用いた熱分解法によりカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブデバイスの製造法において、Fe、Co、Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子がCu、Ag、Au、Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されている基体の表面からカーボンナノチューブを成長させ、その際、該触媒超微粒子分散部分を有する基体を、エチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスのいずれか、または混合されたガスを原料ガスとして含む雰囲気中で400℃～800℃の範囲で加熱して原料ガスの熱分解反応を起こさせることを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項5】 前記基体がSiであり、前記触媒超微粒子がFe、Coのうち1種類以上からなる金属を含有するものであり、かつそれがCuを主成分とする材料に分散されている、請求項4に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項6】 前記カーボンナノチューブに流れる電流を外部磁場で変調する、請求項4または5に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、量子効果デバイス、電子デバイス、マイクロマシーンデバイス、バイオデバイスなどの機能性デバイスとして有効なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法に関し、特にカーボンナノチューブに流れる電流を磁場で制御する電子デバイスに最適なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】繊維状のカーボンを一般的にカーボンファイバーと呼んでいるが、直径数 $\mu\text{m}$ 以上の太さの構造材料として用いられるカーボンファイバーは、従来から

何種類もの製法が研究されてきている。その中で現在ではPAN系やビッチ系の原料から作製される製法が主流を占めている。この製法の概略は、PAN繊維や等方性ビッチ、メソフェーズビッチから紡糸した原料を不融化、耐炭化し800～1400℃で炭素化、そして1500～3000℃で高速処理する方法である。こうして得られたカーボンファイバーは強度や弾性率など機械的特性に優れかつ軽量なのでスポーツ用品や断熱材、航空宇宙関連や自動車関連の構造材などに複合材料としても利用されている。

【0003】これとは別に近年発見されたカーボンナノチューブは直径1 $\mu\text{m}$ 以下の太さのチューブ状の材料であり、理想的なものとして炭素六角網目の面がチューブの軸に平行になって管を形成し、さらにこの管が多重になることもある。このカーボンナノチューブはカーボンでできた六角網目の繋り方やチューブの太さにより金属的になったり半導体的になったりすることが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。カーボンナノチューブの合成にはアーク放電法を利用するのが一般的になっているが、レーザー蒸発法や熱分解法、プラズマ利用などが近年研究されてきている。

【0004】まず一般的なカーボンファイバーの従来技術について以下に簡単にまとめる。

【0005】カーボンファイバーには多種類存在し、その用途などにより合成方法を選択しなければならない。合成されるファイバーの構造は合成方法やその条件により大きく変化することが知られている。これらの詳細は稲垣道夫著「ニューカーボン材料」（技術堂出版）に記載されている。以下に主だった3種類の合成方法について簡単に説明する。

## 【0006】1) PAN系カーボンファイバー

原料にポリアクリロニトリルを用いて前駆体の紡糸、その不融化処理、高温処理の3つの主なプロセスを経て合成される。不融化処理、高温処理では環化と酸素による脱水素化、さらに炭素六角網目形成を伴う脱炭化水素化が行われる。またプロセスの途中でファイバーに延伸操作を加えることにより炭素六角網目がファイバーの軸方向に配列するようになり、特性が著しく向上することが知られている。こうして得られるPAN系カーボンファイバーには汎用 (General Purpose, GP) グレード、および高強度 (High Tensile Strength, HT) タイプがある。

## 【0007】2) ビッチ系カーボンファイバー

ビッチ系カーボンファイバーは等方性ビッチからつくられる等方性ビッチ炭素繊維と光学的に異方性を示すメソフェーズ系ビッチ炭素繊維の主に2種類に分けられる。製造プロセスは上記PAN系カーボンファイバーに類似しており紡糸、不融化処理、高温処理による炭素化からなっている。

【0008】メソフェーズ系ビッチ系炭素繊維はPAN系カーボンファイバーの場合のような延伸操作を加えな

くても軸方向の良好な配列が得られ、繊維断面の組織も放射状（ラジアル）、ランダム、同軸円筒状（オニオン）などがピッチの粘度で制御できる。メゾフェース系ピッチ系炭素繊維は高弾性率（High Modulus, HM）タイプであり将来の複合材料として注目されている。等方性ピッチ系炭素繊維はGPGグレードに属しており断熱材などに利用されてきた。

#### 【0009】3）気相成長系カーボンファイバー

代表的な1例を示すと、水素をキャリアガスにしてベンゼン蒸気を1050℃前後に保持した電気炉内に送り込み、鉄微粒子を触媒として基板上に成長させる方法がある。成長過程には核形成、極めて細いファイバーの軸方向の成長、ファイバーの径方向に太さを増す径方向成長期の3種類が考えられている。触媒には10nm程度の鉄の超微粒子が必要であり、ファイバーが得られた後ではファイバーの先端に $\text{Fe}_3\text{C}$ として存在する。水素ガスには鉄の還元やベンゼンの熱分解の抑制の作用もあると考えられている。得られたファイバーは中心から中空チューブ、平坦で薄い網目層、軸にほぼ平行に配列し1mm程度の網目を持つ厚い外周部からなっている。中心付近の平坦で薄い網目層を持つ中空チューブは鉄触媒が核になってできたもので、厚い外周部はベンゼンの熱分解により得られたものと考えられる。このようなチューブは鉄を触媒として一酸化炭素を気相熱分解した場合にも見られる。G. G. Tibbettsはメタンガスを用いても同様なファイバーが得られることをJ. Cryst. Growth, 73 (1985) 431 で説明している。

【0010】気相成長法では基板に触媒を付けておくシーディング法(Seeding Catalyst Method)と、触媒を気相中に浮遊させる流動触媒法(Floatong Catalyst Method)がある。流動触媒法ではファイバーの径が細く折れ曲がった形状になりやすい。またIshiokeらはキャリアガスに水素と二酸化炭素-一酸化炭素の混合ガスを用いることによりファイバーの収率が向上すること、また触媒としてフェロセンと金属アセチルアセトネイトの混合物を用いることによりさらにファイバーの収率が向上することをCarbon, 30 (1992) 859 およびCarbon, 30 (1992) 865 において説明している。

【0011】シーディング法で得られたファイバーは熱処理を加えることにより黒鉛的積層構造が発達する。すなわち2000℃付近で網目構造が発達し、2500℃付近から網目の積層構造が発達していく。流動触媒法で作成したファイバーではあまり黒鉛的積層構造は発達しない。これらのファイバーを2800℃以上で熱処理するとファイバー外壁が多面体になるポリゴニゼーションが発生する。

【0012】これらの製法を全体的にみると、PAN系、ピッチ系では空气中150～400℃の雰囲気中で耐酸化、不融化が必要であり、その後気相成長法も含め炭素化、黒鉛化の熱処理が必要である。すなわち1300

℃付近の熱処理で炭素化された炭素質の材料と、2800℃付近で黒鉛化された黒鉛質の材料がある。この加熱処理に伴って密度は増加し抵抗率は減少する傾向にある。材料別にみると概ね等方性ピッチ系、PAN系、メゾフェースピッチ系、気相成長系の順に密度、引張強度、引張弾性率は増大し、抵抗率は低下する。等方性カーボンファイバーでは平均面間隔が0.344nm程度で高温熱処理を施しても乱層構造が残っている。しかし気相成長系カーボンファイバーでは2400℃以上で高温熱処理を施すと平均面間隔が0.336nm程度になり理想的な積層構造が得られる。これは磁気抵抗値の測定からも評価できる。

【0013】以上記載した製法で得られるカーボンファイバーの径は数 $\mu\text{m}$ 以上であるが、これらの中で比較した場合、気相成長法が最も軸に平行な積層網目構造が得られ易く、径も細いものが得られカーボンナノチューブに近い材料であるといえる。

【0014】次に近年開発されたカーボンナノチューブについて従来技術を説明する。

【0015】直径がカーボンファイバーよりも細い、1 $\mu\text{m}$ 以下の材料は通称カーボンナノチューブと呼びカーボンファイバーとは区別しているが、明確な境界はない。本明細書中では直径数 $\mu\text{m}$ 以上の太さで細長い形状の材料をカーボンファイバー、直径1 $\mu\text{m}$ 以下の太さで細長い形状を有している材料をカーボンナノチューブと呼ぶことにする。また狭義には、カーボンの六角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファス的なカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含めている。

【0016】狭義のカーボンナノチューブをさらに分類すると六角網目のチューブが1枚の構造のものをシングルウォールナノチューブ(SWNTと略称する)、一方多層の六角網目のチューブから構成されているものをマルチウォールナノチューブ(MWNTと略称する)と一般的に呼んでいる。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件によってある程度決定されるが、同一の構造のカーボンナノチューブのみを生成することはできていない。

【0017】これらのカーボンナノチューブの構造を簡単にまとめると図1に示すようになる。図1a～d中、図の左はカーボンナノチューブやカーボンファイバーを横から見た簡略図であり、右側はその断面図である。カーボンファイバーでは径が大きく、軸に平行で円筒状の網目構造が発達していない図1a)のような形状を有し、触媒を利用した気相熱分解法では図1b)のようにチューブの中心付近に軸に平行でかつチューブ状の網目構造があるが、その周囲に乱れた構造の炭素が多く付着している場合が多い。アーク放電法などでは図1c)のように中心に軸に平行でかつチューブ状の網目構造が発

達し、周囲のアモルファス状のカーボンの付着量も少ないMWNTになる。またアーク放電法やレーザー蒸発法では図1d)のように多重になっていないチューブ状網目構造が発達し、いわゆるSWNTが得られ易い。

【0018】上記のカーボンナノチューブの製法には現在主に3種類用いられている。それはカーボンファイバーでの気相成長法と類似の方法、およびアーク放電法、レーザー蒸発法である。またこの3種類以外にもプラズマ合成法や固相反応法が知られている。ここでは代表的な3種類について以下に簡単に説明する。

【0019】1) 触媒を用いた熱分解法

この方法はカーボンファイバーの気相成長法とほぼ同じである。このような製法をC.E. SNYDERらがInternational Patent ApplicationのPublication Number=WO 89/07163に記載している。反応容器の中にエチレンやプロパンを水素とともに導入し、同時に金属超微粒子を導入する。原料ガスはこれ以外にもメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素やエチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素、アセトン、メタノール、一酸化炭素など酸素を含む原料でもかまわないとしている。また原料ガスと水素の比は1:20~20:1が良好であり、触媒はFeやFeとMo, Cr, Ce, Mnの混合物が推奨されており、それをfumed アルミナ上に付着させておく方法も提唱されている。反応温度は550~850℃の範囲で、ガスの流量は1インチ径当たり水素が100sccm、炭素を含む原料ガスが200sccm程度が好ましく、微粒子を導入して30分~1時間程度でカーボンナノチューブが成長する。

【0020】こうして得られるカーボンナノチューブの形状は直径が3.5~75nm程度であり、長さは直径の5~1000倍に達する。カーボンの網目構造はチューブの軸に平行になり、チューブ外側の熱分解カーボンの付着は少ない。

【0021】また生成効率はよくないもののMoを触媒核にし、一酸化炭素ガスを原料ガスにして1200℃で反応させるとSWNTが生成されることがH. DaiらによってChemical Physics Letters 260 (1996) p.471-474に報告されている。

【0022】2) アーク放電法

アーク放電法はIijimaらにより最初に見出され、詳細はNature Vol. 354 (1991) p.56-58に記載されている。アーク放電法とは、アルゴン約100Torrの雰囲気中で炭素棒電極を用いて直流アーク放電を行うという単純な方法である。カーボンナノチューブは負の電極の表面の一部分に5~20nmの炭素微粒子とともに成長する。このカーボンナノチューブは直径4~30nmで長さ約1μm、2~50のチューブ状のカーボン網目が重なった層状構造であり、そのカーボンの網目構造は軸に平行に螺旋状に形成されている。螺旋のピッチはチュー

ブごと、またチューブ内の層ごとに異なっており、また多層チューブの場合の層間距離は0.34nmとグラファイトの層間距離にほぼ一致する。チューブの先端はやはりカーボンのネットワークで閉じている。

【0023】またT.W. Ebbesenらはアーク放電法でカーボンナノチューブを大量に生成する条件をNature Vol. 358 (1992) p.220-222に記載している。陰極に直径9mm、陽極に直径6mmの炭素棒を用い、チャンバー中で1mm離して対向するよう設置し、ヘリウム約500Torrの雰囲気中で約18V、100Aのアーク放電を発生させる。500Torr以下だとカーボンナノチューブの割合は少なく、500Torr以上でも全体の生成量は減少する。最適条件の500Torrだと生成物中のカーボンナノチューブの割合は75%に達する。投入電力を変化させたり、雰囲気アルゴンにしてもカーボンナノチューブの収集率は低下した。またナノチューブは生成したカーボンロッドの中心付近に多く存在する。

【0024】3) レーザー蒸発法

レーザー蒸発法はT. GuoらによりChemical Physics Letters 243 (1995) p.49-54に報告されて、さらにA. TheissらがScience Vol. 273 (1996) p.483-487にレーザー蒸発法によるロープ状SWNTの生成を報告した。この方法は概略は以下のとおりである。まず、石英管中にCoやNiを分散させたカーボンロッドを設置し、石英管中にArを約500Torr満たした後全体を1200℃程度加熱する。そして石英管の上流側の端からNdYAGレーザーを集光してカーボンロッドを加熱蒸発させる。そうすると石英管の下流側にカーボンナノチューブが堆積する。この方法はSWNTを選択的に作成する方法としては有望であり、またSWNTが集まってロープ状になり易いなどの特徴がある。

【0025】次にカーボンナノチューブの応用について従来技術を説明する。

【0026】現時カーボンナノチューブの応用製品は出ていないが、応用化へ向けた研究活動は活発である。その中で代表的な例を以下に簡単に説明する。

【0027】1) 電子源

カーボンナノチューブは先端が先鋭で、かつ電気伝導性があるため電子源としての研究例が多い。W.A. de HeerらはScience Vol. 270 (1995) p.1179でアーク放電法で得られたカーボンナノチューブを精製しフィルターを通して基板上に立て電子源とした。この報告では電子源はカーボンナノチューブの集団となっているが、1cm<sup>2</sup>の面積から700V印加により100mA以上の放出電流が安定して得られたとしている。またA.G. RinzlerらはScience Vol. 269 (1995) p.1550にてアーク放電法で得られたカーボンナノチューブの1本を電極に取り付け特性を評価したところ、約75Vの電圧印加により先端の閉じたカーボンナノチューブからは約1nA、先端の

開いたカーボンナノチューブからは約0.5  $\mu$ Aの放出電流が得られたとしている。

【0028】2) STM, AFM

H. DaiらはNature 384, (1996) p.147においてカーボンナノチューブのSTM, AFM応用について報告している。カーボンナノチューブはアーク放電法で作製されたもので、先端部分は直径約5 nmのSWNTになっている。tip が細く、しなやかであるため、試料の隙間部分の底でも観察でき、先端のtip crash のない理想的なtip が得られるといわれている。

【0029】3) 水素貯蔵材料

A.C. Dillon らはSWNTを用いることにより、ピッチ系の原料から生成したカーボンと比較して数倍の水素分子が貯蔵できることをNature Vol. 386 (1997)p.377-379に報告している。また応用への検討が始まったばかりではあるが、従来的には水素自動車などの水素貯蔵材料として期待されている。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】従来技術のカーボンナノチューブの構成や製法では、得られるカーボンナノチューブは太さも方向もかなりランダムなものであり、また成長直後ではカーボンナノチューブに電極は接合されていない。すなわち、カーボンナノチューブは利用に際して、合成後に回収して精製し、さらに利用する形態に合わせて特定の形状に形成しなければならない。例えば電子源として利用しようとする場合にはA. G. RinzlerらはSCIENCE Vol. 269 (1995) p.1550-1553 に示されているようにカーボンファイバーの1本を取り出し、片方を電極に接着する必要がある。またWalt A. de Heer らはSCIENCE Vol. 270 (1995) p.1179-1180 およびSCIENCE Vol. 268 (1995) p.845-847 に示されるように、アーク放電で作製したカーボンナノチューブは精製した後セラミックフィルターを用いて基板上にチューブを立たせる工程が必要である。この場合には積極的に電極とカーボンナノチューブを接合してはいない。

【0031】シーディングの触媒を用いた熱分解法でも基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることができるが、基板温度も高く、また成長するカーボンナノチューブの方向は制御できず、太さも制御しずらくチューブの周壁にはアモルファス状のカーボンが成長し易かった。また基体とカーボンナノチューブの接合も弱いものであった。

【0032】さらにアーク放電では大電流が必要であり、かつカーボンナノチューブの成長部分の温度が極めて高く、石英や金属の基板などのような基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることは不可能であった。

【0033】同様にレーザー蒸発法においても、カーボンナノチューブは高温フレーム中で成長し、ガス下流の低温部分にただ降り積もるだけなので、特定の基体上に

成長させることはできなかった。

【0034】また磁場によりカーボンナノチューブに流す電流量を制御する技術はなかった。

【0035】以上の従来技術から理解されるように特定の基体上に特定の方向にナノチューブを形成するのは非常に困難であり、さらにカーボンナノチューブの片端、もしくは両端を電極に接合した状態で成長は不可能であった。

【0036】本発明の目的はこれらの問題点を解決することにある。

【0037】すなわち本発明の目的はカーボンナノチューブの片方、もしくは両端を基体上の電極に接合しカーボンナノチューブに電流を効率よく流すデバイスを提供することである。

【0038】また本発明の別の目的は基体上のカーボンナノチューブに流れる電流量を磁場で制御できるデバイスを提供することである。

【0039】また本発明の別の目的は基体上のカーボンナノチューブに流れる電流量を磁場で制御できるデバイスの製造法を提供することである。

【0040】また本発明の別の目的は基体上に特定の方向性を有したカーボンナノチューブを成長させる製造法を提供することである。

【0041】

【課題を解決するための手段】上記の課題は本発明の以下のデバイスおよびその製法により解決できる。すなわち、本発明のデバイスはカーボンナノチューブを用いたデバイスであって、少なくとも該カーボンナノチューブの片方が基体に接続してあり、かつその接合部分にFe, Co, Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子があり、該触媒超微粒子がCu, Ag, Au, Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されているカーボンナノチューブデバイスである。

【0042】また、本発明の製造法は、基体上に触媒を用いた熱分解法によりカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブデバイスの製造法において、Fe, Co, Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子がCu, Ag, Au, Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されている基体の表面からカーボンナノチューブを成長させ、その際、該触媒超微粒子分散部分を有する基体を、エチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスのいずれか、または混合されたガスを原料ガスとして含む雰囲気中で400℃～800℃の範囲で加熱して原料ガスの熱分解反応を起こさせるカーボンナノチューブデバイスの製造方法である。

【0043】本発明のカーボンナノチューブデバイスは、カーボンナノチューブに流れる電流が外部磁場で変調できる。

## 【0044】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0045】本発明のデバイスにおいて、基体がSiであり、かつ触媒超微粒子がFe、Coの1種類以上からなる金属であり、該触媒超微粒子がCuを主成分とする材料に分散されているカーボンナノチューブデバイスが特に好ましい。Fe、Coを含有する金属を触媒超微粒子とし、その触媒超微粒子が銅を主成分とする膜中に分散されていることがSi基板を利用する上でも、カーボンナノチューブの低温成長や電流磁場制御、銅中への分散の3点において好ましい。

【0046】またしたがって、カーボンナノチューブを用いたデバイスの製法においては、FeもしくはCoを含有する触媒超微粒子が銅を主成分とする材料に分散されているSi基体の表面からカーボンナノチューブを成長させるのが、好ましい発明の実施形態である。その際、該基体をエチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスのいずれか、または混合されたガスを原料ガスとして含む雰囲気中で400℃～800℃の範囲で加熱して原料ガスの熱分解を起こさせることが、カーボンナノチューブの特性上、また触媒超微粒子の分散から考えても好ましい。もちろんこれらのガス以外にもシクロヘキサンやベンゼンのように最初液体であるものを蒸発させて原料ガスとして用いてもかまわないが、低温成長の観点からエチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスが好ましい。また水素ガスを混合することが原料の脱水素作用には好ましい場合もある。

【0047】本発明における触媒超微粒子は径が数nm～数100nmの範囲のものが好ましい。

【0048】以下、本発明の作用の説明には微粒子分散型のGMR膜を利用するので、まずこの微粒子分散型のGMRについて説明する。

【0049】GMRとはGiant Magnetic Resistance（巨大磁気抵抗）の略であり、磁場の印加により特定の構成を有する膜の電気抵抗率が低下する現象である。一般的には金属の積層薄膜を用いるが、それにはFe/CrやCo/Cuなどの組み合わせが有効である。このようなGMR効果は金属積層膜のみならず超微粒子分散膜（グラニュー合金膜）においてもみられる。このGMR効果はFeやCoの金属薄膜層や微粒子の磁気モーメントが外部磁場により平行になり、その結果伝導電子のスピンの依存した散乱が減少することが原因と考えられている。

【0050】上記超微粒子分散膜は同時スパッタリング法やICB法（クラスターイオンビーム法）などの方法により作製可能である。銅中に分散させたFeやCoの微粒子径は成膜中の基板加熱や成膜後のアニールによりある程度制御可能であり、微粒子径は数nm～数10nmになる。このようにして得られた超微粒子分散膜の表

面にもFe、Coなどの超微粒子が存在し、カーボンナノチューブ成長の成長核として利用できる。

【0051】この触媒超微粒子成長核を有する基体に、カーボンナノチューブを成長させるには、基体を原料ガスの他、希釈ガスや成長促進ガスなどを加えたガス雰囲気中で加熱処理する方法が有効である。原料ガスとしては前述したようにカーボンを含むガスの多くが利用可能である。例えば炭素と水素のみからなるメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどのやその他の元素を含むベンゾニトリル、アセトン、エチルアルコール、メチルアルコール、一酸化炭素などが挙げられる。これらの中で好ましい原料は基体の種類や成長核などの組成や成長温度や圧力によって若干異なるものの、炭素と水素および酸素からなる原料の方が不純物が入りにくくてよい。またカーボンナノチューブの低温から考えるとエチレン、アセチレン、一酸化炭素が好ましい。また成長促進ガスとしては水素が挙げられるが、水素の有効性は原料ガスや反応温度、成長核の組成などに依存するので、特になくてもかまわない。また希釈ガスは成長が速すぎる場合や、原料ガスの毒性や爆発性を緩和したい場合に有効であり、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスや窒素などが挙げられる。

【0052】こうして得られるカーボンナノチューブデバイスの作製プロセスの例を図2、4に示す。図2はプロセスを説明するための簡略断面図であるが、図2において20は基体、21はアニール前超微粒子分散膜、22はアニール後超微粒子分散膜、23は触媒超微粒子、24はCuなどを主元素とする超微粒子支持膜、25はカーボンナノチューブである。この図を元にカーボンナノチューブの製法の概念を説明すると以下になる。まず図2a)のように基体上にCu、Ag、Au、Crを主成分とする膜にFe、Co、Niを主成分とする金属超微粒子が均質に分散した薄膜を作製しておく。この成膜方法としては例えばCuとCoをターゲットとした2元同時スパッタリング法が挙げられる。成膜後還元雰囲気中400～800℃でアニールすることにより分散の均質性が壊れ、Cuなどを主成分とする超微粒子支持膜24の中や表面にCoなどの触媒超微粒子23が析出した微粒子分散膜22が得られる。この分散状態は完全なものではなく、触媒超微粒子中にCuが若干固溶したり、逆に微粒子支持膜であるCu膜中にFeやCoが若干固溶している。

【0053】次に図4に示すような反応装置内でカーボンナノチューブを成長させる。ここで、装置概略図である図4について説明する。図4中41は反応容器であり、42は基体、43は赤外線吸収板であり基体ホルダーの役割も担っている。44はエチレンなどの原料ガスを導入する管であり、基体付近での原料ガス温度が均一になるよう配置されていることが好ましい。45は水素

などの反応促進ガスやヘリウムなどの希釈ガスを導入する管であり、赤外線透過窓49が原料ガスの分解で曇ることの防止にも役立つ。46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプやロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率よく赤外線吸収板へ集めるための集光ミラーである。図では省略してあるが、この他容器内の圧力をモニターする真空ゲージや基体の温度を測定する熱電対などが組み込まれている。もちろんここで説明した装置ばかりでなく、外部から全体を加熱する電気炉型の装置であってもかまわない。実際のカーボンナノチューブの成長では、例えば原料ガスにエチレンを44から10sccm導入し、45から水素を10sccm導入し、容器内の圧力を1000パスカルにして、赤外線ランプにより基体を700℃にして60分間反応させる。

【0054】このようにして得られたものを図2c)に示す。カーボンナノチューブの径は触媒超微粒子の径やその他の反応条件に依存して、数nm～サブミクロンの直径を有し、長さは数10nm～数10μmになる。またチューブの片端、もしくは両端が既に基体と結合しているので電界電子放出やSTMなどの探針や量子デバイス、マイクロマシンの振動子や各種電極などに用いる応用の場合には特に都合がよい。またカーボンが化学的にも安定でかつ高強度なため基体表面の改質法としても利用可能である。

【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、適宜本発明の範囲内で変更できるものである。

#### 【0056】実施例1

本発明に係るカーボンナノチューブデバイスとその製法を、図3のプロセスを説明するための簡略断面図と図4の装置概略図を用いて説明する。

【0057】図4中41は反応容器であり、42は基体、43はグラファイト製の赤外線吸収体であり基体ホルダーの役割も担っている。44は原料ガスを導入する管であり、基体付近での原料ガス濃度が均一になるよう配置されている。45は水素ガスを導入する管であり、赤外線透過窓49が原料ガスの分解で曇ることの防止にも役立つように窓付近に配置されている。46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプとロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率よく赤外線吸収板へ集めるための集光ミラーである。この他容器内の圧力をモニターする真空ゲージと基体の温度を測定する熱電対が組み込まれている。

【0058】まずカーボンナノチューブを成長させる前の基体の準備について説明する。

【0059】最初に基体上に電極を作製する。基体として清浄したサファイヤ基板、Siウエハ基板を用い、

RFスパッタリング法によりCoを100nm成膜した。スパッタリング条件はRF電力400W、Ar=5mTorr雰囲気である。次に作製した電極上の一部に超微粒子分散膜を作製するためにそれ以外の部分をメタルマスクで覆い、CuとCo、CrとFe、AgとNi、AuとCoとNiを電極成膜と同様な条件で同時スパッタリング、もしくは同時抵抗加熱法により約200nm成膜した。このときA(Cu, Cr, Ag, Au):B(Fe, Co, Ni)の比は5:1程度とした。この基体を図4に示した反応装置に設置して水素4%、ヘリウム96%の雰囲気中で600℃で20分間アニールすると、基体の表面には粒径数～数10nmのFe, Co, Niの触媒超微粒子33がCu, Cr, Ag, Auの超微粒子支持膜34中や表面にかなり高密度に分散された超微粒子分散膜32の状態になった。

【0060】次にこの触媒超微粒子を有する基体を同じ反応装置中に設置したまま、まず45から水素ガスを10sccm導入して反応容器内の圧力を500パスカルにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を400～800℃にした。温度が安定した後、44からメタン、エチレン、アセチレン、一酸化炭素、ベンゼンの原料ガスを約10sccm導入して反応容器内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。

【0061】取り出した基体の表面をFE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡)にて観察したところ、いずれの基体も図3d)に示すように超微粒子分散膜上のみカーボンナノチューブが成長していた。カーボンナノチューブは原料ガスや触媒超微粒子に依存して直径数nm～数10nmであり、基板にチューブの片側、もしくは両端を接合させた状態で、基板からある程度垂直方向に成長していた。ただしメタンがソースガスの場合にはカーボンナノチューブの成長は少なかった。またベンゼンがソースガスの場合にはカーボンナノチューブの径にはバラツキがあり、太いものは数100nmになっていた。カーボンナノチューブの成長最適温度は一酸化炭素、アセチレン、エチレン、ベンゼン、メタンの順に高くなった。またSiウエハ基板では触媒超微粒子をCuに分散させた場合が最もカーボンナノチューブの成長が進んでいた。

【0062】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するため、基体の電極膜に電極を付けた後真空チャンバー内に設置し、基板と平行でかつ基板と0.1mm離れた位置に対向電極を設置した。そしてチャンバー内を $10^{-8}$ Torrに排気した後対向電極に正の電圧を印加してゆき、カーボンナノチューブからの電子放出量を測定した。その結果電流量はカーボンナノチューブを単に分散させた膜と比較して1桁ほど大きかった。こ



これはカーボンナノチューブが電極に十分接合されていることが効果となっていると考えられる。またこのデバイスの膜に平行に磁場を1000(Oe)印加したところ、電子放出量が10%向上した。これはカーボンナノチューブに接合されているFe, Co, Niなどの超微粒子のスピンが磁場により整列したことが原因と考えられる。電極上にカーボンナノチューブを分散させただけの膜では、磁場による電流変化は観測されなかった。このことから本発明のデバイスは磁場によりアクティブに応答することが確認された。

#### 【0063】実施例2

次に横型のカーボンナノチューブデバイスの構成とその製法の例を、図5の簡略図と図4の装置概略図を用いて説明する。図5において、a)は上からみた平面略図、b)は横断面略図である。

【0064】実施例1と同様にRF同時スパッタリング法によりまずCo/Cu分散膜をメタルマスクを用いて基本50Å上に膜厚200nm成膜した。このときのスパッタリング条件はRF電力400W、Ar=5mTorr雰囲気であり、Co:Cuの成分比は1:4程度であった。この基体を図4に示した反応装置に設置して $10^{-7}$ Torrの真空中で450℃で20分間アニールすると、分散膜中のCoが析出して粒径数~数10nmのCo超微粒子がかなり高密度に分散された状態が得られ、触媒超微粒子分散膜53になった。次にこの触媒超微粒子分散膜を有する基体を同じ反応装置中に設置したまま、まず45から水素ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を500パスカルにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を600℃にした。温度が安定した後、窒素でアセチレンを10%まで希釈した混合原料ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。ここでアセチレンの流れが基体AからBに流れるよう設置した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。そしてメタルマスクでカバーした後スパッタリング法によりCo電極51, 52を膜厚100nmだけ成膜した。この際カーボンナノチューブ54の先端の大部分は電極52によりカバーされ、電気的に接続された。

【0065】得られた基体の表面をFE-SEMにて観察したところ、図5a, b)に示すように超微粒子分散膜53からカーボンナノチューブ54がソースガスの流れに沿ってAからBの方向に成長しており、電極51, 52間はカーボンナノチューブで接合できていた。カーボンナノチューブ54の直径は数nm~数10nmであった。

【0066】得られたカーボンナノチューブデバイスの特性評価するため、基板の電極51, 52に配線した後電圧と磁場を印加してゆき、電流-電圧特性を測定した。このとき磁場は図5中A-Bに垂直方向に印加し

た。その結果同じ電圧の場合には1テスラでは最初の無磁場に比較して約10%多い電流量が観測され、そのまま磁場をゼロにし戻しても最初の無磁場電流量より約3%多かった。このことから本発明のデバイスは磁場のヒステリシスを感知できるデバイスであることが確認された。また比較のためカーボンナノチューブを基体上に分散させて、上から白金電極を作製した素子では、磁場に応答する現象はみられなかった。

#### 【0067】実施例3

次にTip型カーボンナノチューブデバイスの構成とその製法の例を、図6のプロセスを説明するための簡略断面図と図4の装置概略図を用いて説明する。

【0068】まず基体60であるSiウエハーをフォトリソグラフィーにより図6a)のように梁状に形成し、その上にCo電極61をスパッタリング法により100nmの膜厚で成膜した。そして梁の一部に超微粒子分散部分62を作製した。超微粒子分散部分62の作製には微小オリフィスを有する膜を電極61上に設け、CoとCuを抵抗加熱法により斜め蒸着し、その後オリフィスを取り除く方法により行った。このときのCoとCuの比は約1:4であった。この基体を図4に示した反応装置に設置して $10^{-7}$ Torrの真空中で450℃で20分間アニールすると、分散膜中のCoが析出して粒径数~数10nmのCoの触媒超微粒子63がかなり高密度に分散された状態が得られた。次にこの触媒超微粒子分散膜を有する基体を同じ反応装置中に設置したまま、まず45から水素ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を500パスカルにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を700℃にした。温度が安定した後、エチレンガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。

【0069】得られた基体の表面をFE-SEMにて観察したところ、図6c)に示すように超微粒子分散部分62表面の触媒超微粒子63からカーボンナノチューブが成長しており、カーボンナノチューブの直径は数nm~数10nmであった。

【0070】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するため、基板をSTM, AFM評価装置に取り付け、その際電極61も配線した。STM, AFM評価の結果、カーボンナノチューブTipによる良好な画像が得られた。またSTMでは着磁した膜のドメイン構造が観測された。これはカーボンナノチューブがGMR効果を有する膜に接続されている効果と考えられる。

#### 【0071】

【発明の効果】以上説明したカーボンナノチューブの製法を用いることにより以下の効果を達成できる。

【0072】1) 電極と電気的接合のよいカーボンナノチューブデバイスを提供できる。

【0073】2) 磁場により電流量が制御できるカーボンナノチューブデバイスを提供できる。

【0074】3) 片側もしくは両端が電極に接合されているカーボンナノチューブを成長できる。

【0075】4) 径や方向がある程度均一なカーボンナノチューブが生成される。

【0076】5) 基板の任意の位置に直接カーボンナノチューブを成長できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】カーボン細線の構造を示す簡略図で、a) は等方的なカーボンファイバー、b) は周囲にアモルファスカーボンの付いたカーボンナノチューブ、c) はマルチウォール(カーボン)ナノチューブ、d) はシングルウォール(カーボン)ナノチューブである。

【図2】縦型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを説明するための簡略断面図で、a) は基体上に超微粒子分散膜(アニール前)を成膜したところ、b) はその膜をアニールした後の状態、c) はカーボンナノチューブ成長後のデバイスの状態である。

【図3】実施例1のカーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを説明するための簡略断面図で、a) は基体上に電極膜を成膜したところ、b) はその上に超微粒子分散膜(アニール前)を成膜したところ、c) はその膜をアニールした後の状態、d) はカーボンナノチューブ成長後のデバイスの状態である。

【図4】カーボンナノチューブの成長装置の概略図である。

【図5】横型カーボンナノチューブデバイスの構成を説明するための簡略図で、a) は上からみた平面図、b) は横断面図である。

【図6】Tip型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを説明するための簡略断面図で、a) は基体上に電極膜を成膜したところ、b) はその上の一部に超微粒子分散部分を設けた状態、c) はその部分の表面にカ

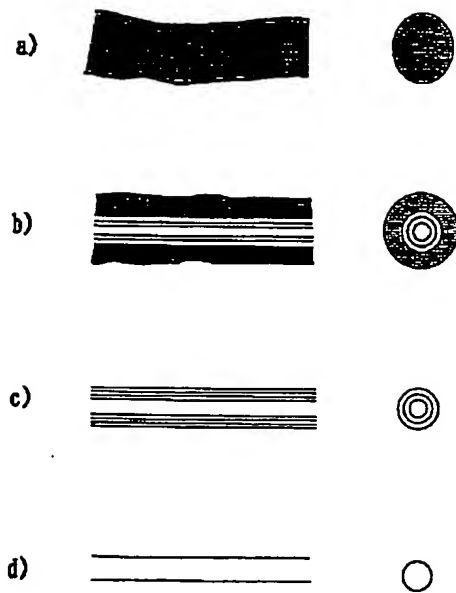
ーボンナノチューブが成長した後のデバイスの状態である。

#### 【符号の説明】

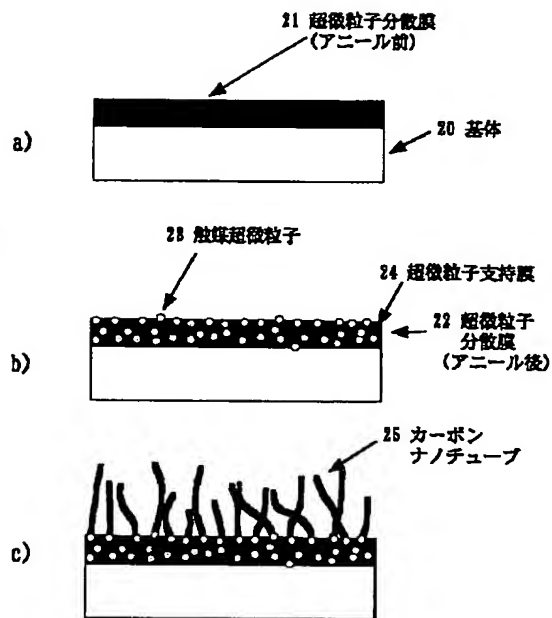
- 20 基体
- 21 超微粒子分散膜(アニール前)
- 22 超微粒子分散膜(アニール後)
- 23 触媒超微粒子
- 24 超微粒子支持膜
- 25 カーボンナノチューブ
- 30 基体
- 31 電極膜
- 32 超微粒子分散膜
- 33 触媒超微粒子
- 34 超微粒子支持膜
- 35 カーボンナノチューブ
- 41 反応容器
- 42 基体
- 43 赤外線吸収板
- 44 原料ガス導入管
- 45 成長促進および希釈ガス導入管
- 46 排気系ライン
- 47 赤外線ランプ
- 48 赤外線集光ミラー
- 49 赤外線透過窓
- 50 基体
- 51 電極
- 52 電極
- 53 超微粒子分散膜
- 54 カーボンナノチューブ
- 60 基体
- 61 電極膜
- 62 超微粒子分散部分
- 63 触媒超微粒子
- 64 カーボンナノチューブ



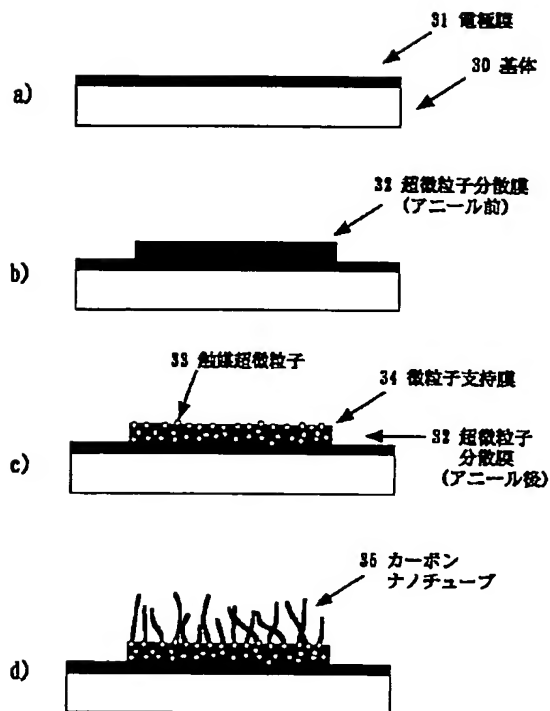
【図1】



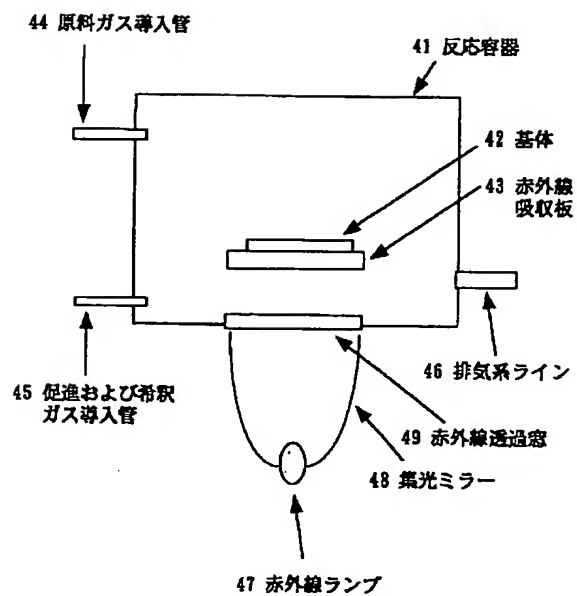
【図2】



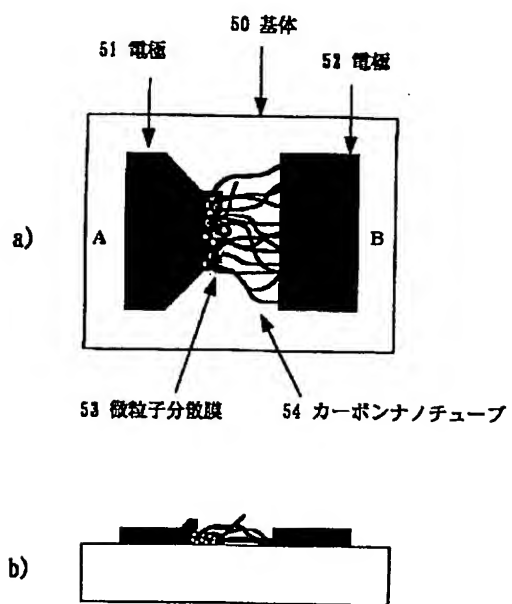
【図3】



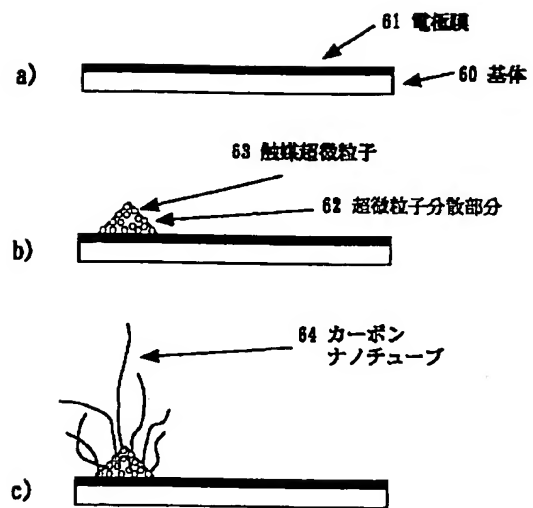
【図4】



【図5】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**